



## Cyanider

**Kjeldsen, Peter**

*Published in:*  
Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

*Publication date:*  
1996

*Document Version*  
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Kjeldsen, P. (1996). Cyanider. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 2, pp. 431-449). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

---

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

## Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 2

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen  
Institut for Miljøteknologi,  
Danmarks Tekniske Universitet



# 17 Cyanider

*Peter Kjeldsen*

## 17.1 Indledning

De fleste mennesker forbinder ordet cyanid med en overordentlig farlig og hurtigvirkende gift. Imidlertid findes der flere forskellige cyanider, og ikke alle er lige giftige. I dette kapitel vil de vigtigste cyanidforbindelser, samt de vigtigste kilder til jord- og grundvandsforurening med cyanid blive behandlet. Der lægges især vægt på at give et overblik over det komplekse sammenspil mellem forskellige cyanid-holdige komponenter, der kan eksistere i undergrunden.

### 17.1.1 Relevante cyanidforbindelser

Cyanider er fællesbetegnelsen for alle forbindelser, hvori cyanidgruppen -CN (trippelbinding mellem kulstof og kvælstof) indgår. Cyanider kan inddeles i flere klasser, og de hyppigst forekommende i jord- og grundvandssammenhænge er<sup>1,2</sup>:

- Hydrogencyanid (HCN), også kaldet cyanbrinte, blåsyre
- Simple cyanider (uorganiske salte, f.eks. natriumcyanid (NaCN) eller kaliumcyanid (KCN))
- Komplekse cyanider indeholdende jern:  
ferrocyanid ( $\text{Fe(II)(CN)}_6^{3-}$ ), også kaldet hexacyanoferrat(II)  
ferricyanid ( $\text{Fe(III)(CN)}_6^{4-}$ ), også kaldet hexacyanoferrat(III)
- Thiocyanater, hvori gruppen (-SCN) indgår

Herudover kan også optræde såkaldte nitriler som er organiske stoffer med sammensætning R-CN, hvor R står for et organisk radikal. Under denne gruppe kan bl. a. regnes forskellige cyanid-holdige pesticider, samt naturligt dannede nitriler hidrørende fra planter og mikroorganismer<sup>3</sup>.

### 17.1.2 Kilder til cyanidforurening

Den mest udbredte kilde til cyanidforurening er gamle gasværksgrunde, men cyanid kan også spredes fra galvaniseringsanstalter, oplagringspladser for vejsalt, samt andre mere specielle kilder. I det følgende skal de forskellige kilder kort gennemgås.

#### *Gasværker*

Som beskrevet i afsnit 2.2.5 blev bygas fremstillet ved forgasning af kul. Ved processen fremstilledes gas, som også indeholdte svovlbrinte ( $\text{H}_2\text{S}$ ) og cyanbrinte (typisk 500-1000 ppm(vol)<sup>4</sup>). Disse komponenter blev fjernet i renskasser indeholdende myremalm (også kaldet gasrensemasse). Myre-

malm består hovedsagligt af jernoxider. Myremalmen kunne regenereres 3-4 gange ved luftgennemblæsning<sup>5</sup>. På amerikanske gasværker opgives at der typisk dannedes 8-21 kg brugt gasrensemasse pr. 1000 m<sup>3</sup> produceret gas<sup>4</sup>. Efter endt brug indeholdt myremalmen store mængder svovl (typisk 40-50 %<sup>5</sup>) og væsentlige mængder cyanid (typisk 1- > 2 vægt %<sup>4</sup>). Den brugte myremalm var sur med pH-værdier omkring 2-5.

Ved rensning af gassen i myremalmen bindes cyaniden primært i to former, nemlig som komplekse jernforbindelser og som thiocyanater. De komplekse jerncyanider vil ofte være tilstede i form af berlinerblåt (ferriferrocyanid -  $\text{Fe(III)}_4(\text{Fe(II)(CN)}_6)_3$ ) og andre blålige/grønne cyanidforbindelser, der ved et CN-indhold på 100-500 mgCN kg<sup>-1</sup> kan give blåfarvning af jorden. Myremalmen kan også indeholde udfældede ferricyanider<sup>6</sup>.

Thiocyanat vil ofte være tilstede som ferrikomplekser bl.a.  $\text{(Fe(III)(SCN)}_3\text{)}$ , der kan give rødfarvning af jord og vand. Rødfarvningen kan ses ved koncentrationer på ca. 50 mg kg<sup>-1</sup> henholdsvis 5 mg L<sup>-1</sup><sup>(1)</sup>.

Den brugte myremalm blev på mange gasværker solgt som råmateriale til fremstilling af svovlholdige stoffer (svovlsyre, mangansulfat)<sup>7</sup> eller som ukrudtsmiddel på stier og veje. Megen brugt myremalm er dog blevet brugt som fyld bl.a. på selve gasværksgrundene.

#### *Galvaniseringsanstalter*

På galvaniseringsanstalter er cyanid anvendt i basiske affedtningsbade og i elektrogalaniske bade. Affedtningsbadene indeholdt kalium- eller natriumcyanid og natriumhydroxid. Jord- og grundvandsforurening med cyanider optræder som følge af spild og udsivning fra kar og utætte kloaker<sup>8</sup>.

#### *Saltoplagringspladser*

Vejsalt er i Danmark fra ca. 1970 blevet tilsat antiklumpningsmidlet kaliumferrocyanid ( $\text{K}_4\text{Fe(II)(CN)}_6$ ) i koncentrationer på max. 200 mg kg<sup>-1</sup> med henblik på at lette håndtering og distribution<sup>9</sup>. Også natriumferrocyanid anvendes som antiklumpningsmiddel<sup>10</sup>. Saltet opbevares ofte uoverdækket, hvilket betyder at saltet (og antiklumpningsmidlet) opløses og spredes i omgivelserne.

#### *Andre kilder*

Affaldsdepoter fra guldminer udgør i visse lande en vigtig kilde til cyanidforurening, idet der anvendes simple cyanider som ekstraktionsmiddel for guldet. Der er flere eksempler på cyanidforurening omkring sådanne depoter<sup>2,11,12,13</sup>. Cyanid har også været anvendt til hærkning af stål, ved fotografiske processer samt som intermediær i kemiske processer<sup>8</sup>.

### **17.1.3 Cyanidforbindelsers toksicitet**

Fri cyanid som HCN eller CN<sup>-</sup> optages let og hurtigt efter inhalation, indtagelse eller hudkontakt. Cyanid (i fri form) er en af de hurtigst virkende gifte, der kendes. Cyanid bindes til et enzym i respirationskæden, hvilket medfører en hæmning af cellernes iltudnyttelse. Dødelig dosis er 1-2 mg (kg legemsvægt)<sup>-1</sup>. Et niveau svarende til 0,04-0,07 mg (kg legemsvægt)<sup>-1</sup> anses ikke som værende skadeligt for voksne personer<sup>1</sup>.

Thiocyanat er betydelig mindre toksisk end fri cyanid med en dødelig dosis i størrelsesorden 50-80 mg (kg legemsvægt)<sup>-1</sup>. Kroniske effekter er set ved dagsdoser på 2-12 mg (kg legemsvægt)<sup>-1</sup>.

Komplekse jerncyanider er meget lidt toksiske. Forsøg med tre frivillige mænd viste at radioaktivt mærket ferrocyanid (indtaget oralt som kaliumferrocyanid) havde en meget lav biotilgængelighed. Doser på op til 2 g ferrocyanid pr. dag for et voksent menneske var således ufarligt<sup>14</sup>.

Da humantoksiciteten af cyanidforbindelserne er meget forskellige er oplysninger om på hvilken form cyaniden optræder yderst vigtig (se også afsnit 17.2.1).

## 17.2 Benyttede cyanidanalyser og målte koncentrationer

### 17.2.1 Cyanidanalyser

Da cyanidindholdet i en jord- eller vandprøve kan være repræsenteret ved mange forskellige cyanidforbindelser, er det nødvendigt med flere forskellige cyanidanalyser. Da en enkeltanalyse af samtlige cyanidforbindelser i en prøve er yderst tidskrævende, benyttes oftest en total analyse samt en analyse for "syreflygtigt" cyanid. De forskellige cyanidanalyser behandles kort i det følgende. Analysemetoder for jord og vand indeholder begge en analog adskillelsesprocedure, hvorved cyanidindholdet bringes på gasform (HCN). Ved kogning af prøven fjernes HCN fra prøvematrixen (for jordprøver en vandig jordopslemning) ved gennembobling.

#### *Total cyanid*

I denne analyse bestemmes alt tilstedeværende cyanid (dog ikke thiocyanat og evt. visse nitriler<sup>15</sup>). Analysen er den absolut mest anvendte analyse i jord- og grundvandsforureningssammenhænge. Der findes forskellige metoder, der primært adskiller sig ved de kompleksbrydende kemikalier, som anvendes<sup>8</sup>.

#### *Syreflygtigt cyanid*

Syreflygtigt cyanid er den del af det totale cyanid, der kan frigives som hydrogencyanid med en given syre, og repræsenterer dermed den mest toksiske del af cyanidindholdet. Mængden vil dog afhænge af med hvilken syre (og dermed ved hvilket pH) analysen foretages, samt over hvor lang tid syreudrivelsen foregår. I dag anvendes mest to metoder<sup>8</sup>:

- uddrivning i eddikesurt miljø, 60-90 minutter. pH 4-5, hvilket svarer til de forhold, der kan skabes i naturen under mikrobiologisk nedbrydning af organisk materiale.
- uddrivning i svovlsurt miljø, 60 minutter. pH ca. 1, hvilket svarer til pH i maven, f.eks hos et barn der spiser jorden.

Herudover findes analyser for *frit cyanid* (defineret som  $\text{HCN} + \text{CN}^-$ ) og *ekstraherbart cyanid* (jord). Da det i praksis er svært at måle disse mængder (da der også kan være labile cyanidkomplekser til stede), og da det man normalt ønsker målt er den mest toksiske del af cyanidfraktionen, som måles ved *syreflygtigt cyanid* bestemmes *frit cyanid* normalt ikke. Det er dog usikkert hvilke cyanidforbindelser der medtages i en analyse for syreflygtigt cyanid, og hvordan analysen dermed hænger sammen med risikoen ved den

eksisterende cyanidsammensætning. Således vil alt cyaniden i en kaliumferrocyanidopløsning blive medbestemt ved en analyse for syreflygtigt cyanid<sup>15</sup>, men er åbenbart ikke særlig biotilgængelig ved human indtagelse<sup>14</sup>. Ekstraherbart cyanid defineres som den del af cyaniden i en jordprøve, der kan ekstraheres over i en vandig fase<sup>8</sup>.

I litteraturen er beskrevet analytiske metoder, som har til formål at analysere de forskellige cyanidfraktioner. En automatisk metode til analyse for dissocierbart cyanid, total cyanid og thiocyanat i vandprøver er udviklet<sup>16</sup>. Med henblik på at belyse den komplekse cyanidkemi i undergrunden er der udviklet forbedrede metoder til bestemmelse af total cyanid, frit cyanid, jerncyanidkomplekser og thiocyanat i vandprøver og jordekstrakter<sup>17</sup>, opløst fri cyanid i jordprøver<sup>18</sup>, samt total cyanid i thiocyanatholdige vandprøver<sup>19</sup>.

### 17.2.2 Målte cyanidkoncentrationer i jord og grundvand

I tabel 17.1 gives eksempler på målte cyanidkoncentrationer i jord og grundvand på gasværker, saltpladser, galvaniseringsgrunde samt amerikanske baggrundsmålinger. Tabellen er baseret på et spinkelt datagrundlag, og er kun tænkt som en illustration.

Resultaterne fra de danske gasværker er dog baseret på indhentning af data fra 33 gasværksgrunde til en database på Institut for Miljøteknologi, DTU<sup>20</sup>. I tabellen er vist antal, gennemsnit, maksimalværdi og minimalværdi for dels alle vandprøver (ialt 190) analyseret for cyanid (total), dels for den største værdi observeret ved hver undersøgelse. Generelt er det lave koncentrationer, der observeres, men man kan selvfølgelig ikke være sikker på at de højeste koncentrationer reelt er fundet ved de forskellige undersøgelser.

### 17.3 Processer af betydning for cyanids opførsel i jord og grundvand

Som nævnt flere gange er cyanids jord- og grundvandskemi yderst kompliceret, idet den potentielt kan inddrage praktisk talt alle de processer, som indgående er beskrevet i kapitlerne 2-10. Figur 17.1 viser det komplicerede netværk af reaktionsveje og cyanidfraktioner, som styrer cyanids skæbne i undergrunden. På figuren er vist (i form af kasser) de tre vigtigste cyanidkilder, samt de vigtigste cyanidforbindelser (i ovaler). Pilene symboliserer de forskellige potentielle reaktionsveje. Figuren danner udgangspunkt for procesgennemgangen i det følgende.

#### 17.3.1 Opløsning/udfældning

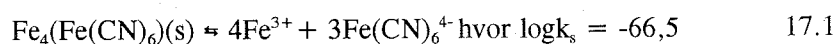
For gasværkerne og saltpladserne findes den væsentligste cyanidmængde oprindeligt i fast form. Det brugte myremalm indeholder som nævnt primært fast jerncyanidkomplekser (bl.a. berlinerblåt) og thiocyanatforbindelser. Thiocyanaten er ofte ret vandopløselig, og kan give anledning til relativt høje thiocyanat-koncentrationer i porevand og grundvand. Thiocyaniden vil dog som nævnt ikke være indeholdt i normale cyanidanalyser. Jerncyanidkomplekserne er normalt tungtopløselige (se senere). De kalium- og natriumferrocyanider som anvendes som antiklumpningsmiddel er letopløselige, men kan eventuelt genudfælde ved tilstedeværelse af jern(III) (se senere).

Tabel 17.1 Eksempler på målte koncentrationer af total cyanid i jord- og grundvandsprøver.

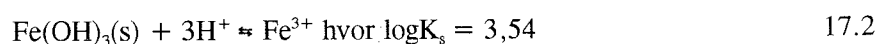
Lokalitet	n <sup>a</sup>	Jord mg CN kg <sup>-1</sup>			n <sup>a</sup>	Grundvand mg CN L <sup>-1</sup>			Reference
		x <sup>b</sup>	max <sup>c</sup>	min <sup>d</sup>		x <sup>b</sup>	max <sup>c</sup>	min <sup>d</sup>	
<u>Danske gasværker:</u>									
Alle prøver					190	0,8	26	0	20
Max værdi for hver grund					21	3,8	2,6	0,2	
<u>Saltpladser:</u>									
Frederiksværk Kvistgård			179 600	20 11					9
<u>Galvaniseringsanstalt:</u>									
Vlijmen, Holland	344	258	27.000	0,1					21
<u>Baggrund:</u>									
Michigan (0-25 m.u.t.) sandjorde									
Siltjorde	90	0,33	1,2	< 0,005					22
Lerjorde	12	0,16	0,32	< 0,10					
	116	0,13	0,50	< 0,005					

a) n = antal enkeltprøver b) x = gennemsnit c) max = maksimal koncentration d) min = minimal koncentration.

Forsøg med forurennet jord fra hollandske gasværksgrunde har vist, at det opløste cyanidindhold var uafhængigt af det totale indhold af cyanid i jorden, hvilket indikerer at udvaskningen er opløselighedsstyret<sup>6</sup> (jf. afsnit 5). Forudsættes det at cyaniden primært er til stede som berlinerblåt kan opløsningsreaktionen skrives op som:<sup>23</sup>

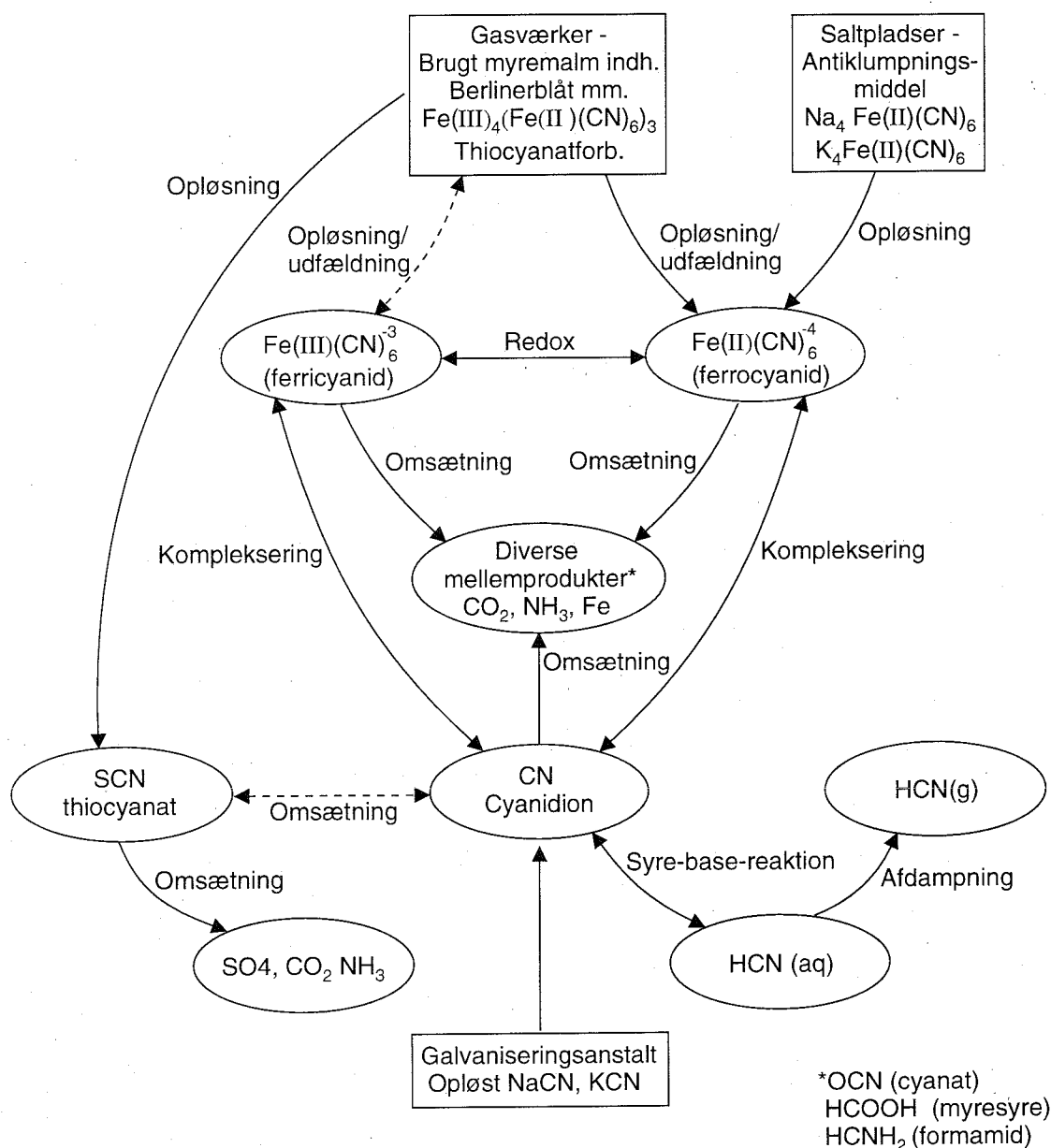


De fleste terrænnære jorde indeholder forskellige jernhydroxider, hvis opløselighed er styret af følgende reaktionsligning (forudsættende at jernet er på  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -form):



Ovenstående ligning viser at aktiviteten af  $\text{Fe}^{3+}$  er afhængig af pH (eftersom at  $\text{H}^+$  indgår i reaktionsligningen). En stigning i pH betyder at  $\text{Fe}^{3+}$ -aktiviteten falder. Aktiviteten af ferrocyanid ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ) vil som følge heraf (jf. ligning 17.1) stige ved at fast berlinerblåt går i opløsning. Denne kraftige pH-afhængighed er illustreret i figur 17.2, der viser indholdet af ekstraherbart



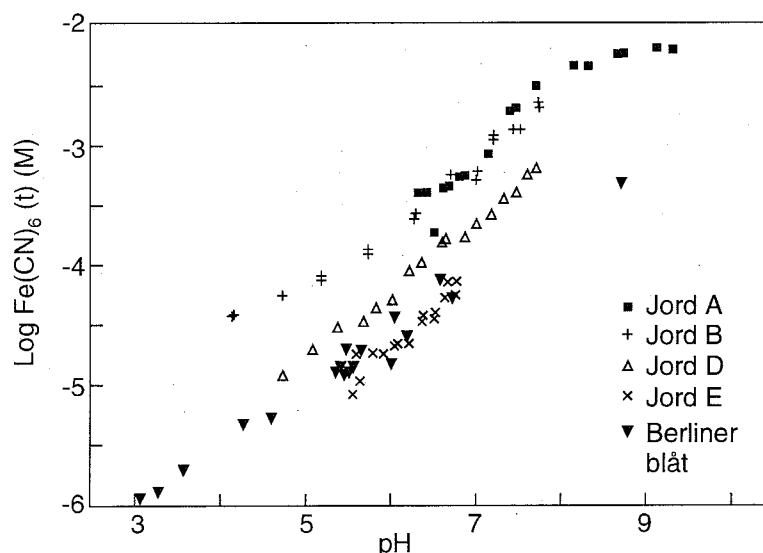


**Figur 17.1**

Oversigt over de vigtigste cyanidforbindelser og processer, som styrer cyanids opførsel i jord og grundvand.

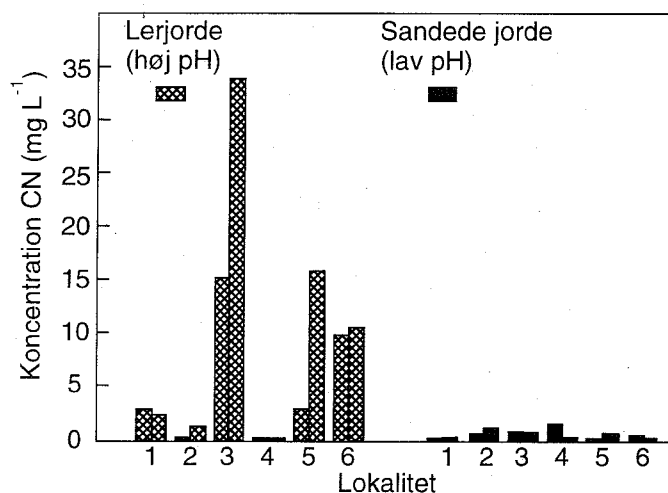
cyanid i forskellige jorde og rent berlinerblåt som funktion af pH. For alle jordene ses lineære sammenhænge med nogenlunde samme hældning, hvilket indikerer ligevægt med de samme cyanidminerale<sup>6</sup>.

Den kraftige pH-afhængighed er også fundet i amerikanske forsøg med brugt myremalm<sup>4</sup>. I figur 17.3 ses målte koncentrationer i grundvandet ved seks gasværksgrunde beliggende på lerjord med højt pH, og seks andre beliggende på sandjord med lavt pH. Der ses tydelige forskelle i koncentrationsniveauet med de højeste koncentrationer i lerjordsområdet<sup>24</sup>.



**Figur 17.2**

$Fe(CN)_6$ -koncentrationsen (i logaritmisk afbildning) som funktion af pH i ekstrakter fra berlinerblåt og fra fire jorde (A-B er cyanidforurenede jorde fra gasværksgrunde, C-D er kunstigt forurenede jorde, hvor kaliumferrocyanid er tilsat jorden)<sup>6</sup>.



**Figur 17.3**

To højeste observerede jerncyanidkoncentrationer (i grundvand) pr. forurenede grund for skes grunde med høje pH-værdier og seks med lave pH-værdier<sup>24</sup>.

Da opløseligheden af cyanid i brugt myremalm er styret af pH (og andre parametre - se næste afsnit) kan der, hvis forholdene ændrer sig, ske en genudfældning af jerncyanider. Jerncyanidudfældninger kan også dannes ud fra tilstedeværende simple cyanider. Berlinerblåt og det beslægtede Turnbolls blåt ( $Fe(II)_3(Fe(III)(CN)_6)_2$ ) blev således observeret i anaerobe jordsøjler, hvor der var simple cyanider tilstede (enten kaliumcyanid (KCN) eller bariumcyanid ( $Ba(CN)_2$ )). Efter at jordsøjlerne blev gennemsvivet med lossepladsperskolat, sås en udfældning af cyanidet i toppen af søjlerne, hvor der udvikledes en blålig farve<sup>3,25,26</sup>.

Der er flere eksempler, der viser at opløsnings/udfældningsprocessen af komplekse jerncyanider ikke sker øjeblikkeligt. Ekstraktionsforsøg viste at der ikke kunne opnås en fuldstændig vandig ekstraktion af cyanid efter 5 døgns behandlingstid<sup>24</sup>. Denne observation kan både være et resultat af at selve opløsningreaktionen forløber langsomt, og at opløsningen foregår fra større eller mindre partikler, som myremalmen er sammensat af. Udvaskningsforsøg, hvor brugt myremalm blev vasket med vand med forskelligt pH, sås opløste koncentrationer af totalt cyanid der steg proportionalt med kvadratroden af tiden. Dette indikerer, jf. afsnit 5.6, at opløsningen er diffusionsstyret, hvor stofferne udveksles ved diffusion mellem den omkringværende væske og myremalmspartiklerne<sup>4</sup>. Følgende empiriske sammenhæng blev observeret:

$$[\text{CN}]_{\text{opl}} / \text{CN}_T = k \cdot [\text{OH}^-]^x \cdot t^{1/2} \quad 17.3$$

hvor  $[\text{CN}]_{\text{opl}}$  er total cyanidkoncentrationen i opløsning,  $\text{CN}_T$  er total cyanidmængden i forsøget,  $k$  og  $x$  er konstanter,  $[\text{OH}^-]$  er hydroxylionkoncentrationen ( $= \log 10^{-14+\text{pH}}$ ) og  $t$  er tiden. Forsøgene er gennemført i pH-området 7-11 og op til tider på 190 timer, og kan ikke ekstrapoleres her udenfor. Konstanterne  $k$  og  $x$  var nogenlunde af samme størrelse for to forskellige myremalme ( $k = 5,85/3,15$ ,  $x = 0,56/0,41$ ). Ligningen viser at der ikke opnåedes ligevægt indenfor forsøgstiden, samt at opløsningsreaktionen var hurtigere ved høje pH-værdier.

Opløsningen af berlinerblåt og tilsvarende faste cyanidforbindelser, som styres af ligning 17.1 og 17.2 i kombination resulterer i dannelse af protoner og kan i lavt buffrede jorde betyde et pH-fald, hvilket er observeret i de øverste jordlag, hvor der samtidigt observeres høje total cyanidkoncentrationer<sup>24</sup>. Udfra ligevægtsberegninger skulle alt det observerede faste cyanid være gået i opløsning for længst (under de givne forhold). Denne uoverensstemmelse kan skyldes en langsom opløsningsreaktion, men kan også skyldes at transporten af reaktionsprodukter (bl.a. protoner) er diffusionsbegrænset, hvilket gør at der helt lokalt opstår sure forhold, hvor berlinerblåt er mindre opløseligt. Opløsningshastigheden kan således afhænge af jordens bufferkapacitet, af transporten af vand gennem jorden (jf. afsnit 5.6), samt af dette vands alkalinitet<sup>27</sup>.

### 17.3.2 Kompleksring og redox

De komplekse jerncyanider findes i to oxidationsformer (se afsnit 17.1.1). Der vil derfor kunne ske en omdannelse fra den ene type til den anden under passende redoxforhold. Ferricyaniden, som er hovedkomponenten i berlinerblåt, vil således kunne reduceres til ferrocyanid under reducerende forhold. Ferro- og ferricyaniderne kan samtidig danne mere labile komplekser med bl.a.  $\text{H}^+$  og  $\text{Ca}^{2+}$  (se tabel 17.2).

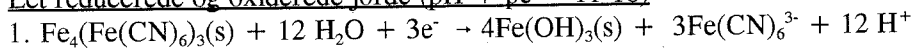
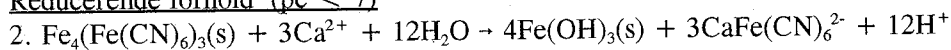
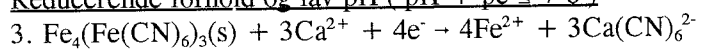
Opløsningsprocessen af cyanid i brugt myremalm vil derfor ofte være en meget kompleks proces, som kun kan evalueres ved hjælp af computerbaserede specieringsmodeller. Resultatet af sådanne beregninger kan ses i figur 17.4<sup>24</sup>.

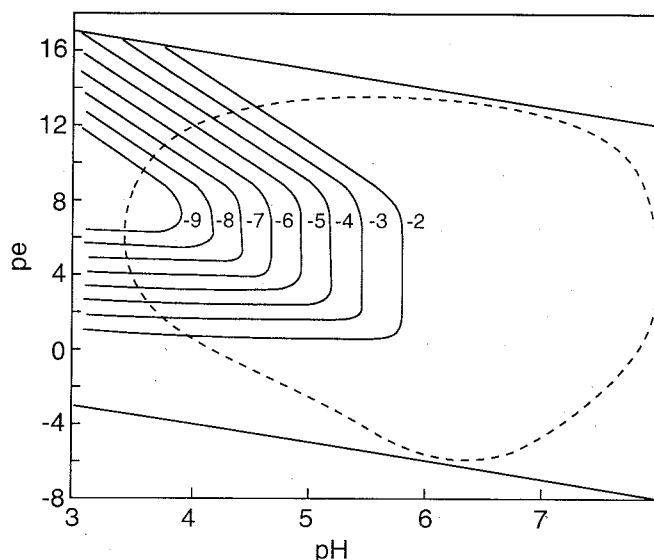
Tabel 17.2 Eksempler på cyanidlige vægte samt tilhørende konstanter<sup>28</sup>:

Reaktion	Log K°
<u>Udfældning/opløsning</u>	
$\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{3+} + 3\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	-66,5
<u>Redox</u>	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	6,0
<u>Kompleksring</u>	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	10,4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaFe}(\text{CN})_6^-$	2,6
<u>Kompleksdekomponering</u>	
$\text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	43,9
$\text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	36,9
<u>Cyaniddissosiering</u>	
$\text{H}^+ + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{g})$	9,2
<u>Cyanidfordampning</u>	
$\text{HCN}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{g})$	-2,8 <sup>1)</sup> (Henrys konstant)

1) Opgivet i  $\log(\text{mg CN}(\text{L luft})^{-1}(\text{mgCN}(\text{L vand})^{-1})$ 

I beregningerne er der taget hensyn til udfældning af ferrocyanid og ferrihydroxider (i to former), redox af ferro/ferricyanid, samt relevante jernhydroxy og jerncyanidkomplekser. Beregningerne er gennemført med et total jerncyanidkoncentration på 0,1M, en total jernkoncentration på 1M (total jern = jern-jerncyanider), samt typiske porevandsforhold med en total calciumkoncentration på 0,01M og en ionstyrke på 0,03M. Figuren viser at opløsningen af berlinerblåt afhænger kraftigt af pH (som allerede beskrevet i forrige afsnit) samt af redoxforholdene (vist ved pe). For pH over 7 vil den totale jerncyanidkoncentration være over 1 mol L<sup>-1</sup>, hvilket indikere at berlinerblåt ikke vil fælde ud under sådanne forhold. I tabel 17.3 er vist de samlede opløsningsreaktioner, der styrer berlinerblåt-opløsningen under forskellige kombinationer af pH og pe.

Tabel 17.3 Opløsningsreaktioner under forskellige pH- og redox forhold<sup>24</sup>.Let reducerede og oxiderede jorde (pH + pe = 11-18)Reducerende forhold (pe ≤ 7)Reducerende forhold og lav pH (pH + pe ≤ 7-8)



**Figur 17.4**

Beregnet koncentration af total  $\text{Fe(CN)}_6$  i  $\log \text{mol L}^{-1}$  i ligevægt med berlinerblåt og jernhydroxider som funktion af pH og pe. De diagonale linier omslutter det område hvor vand termodynamisk set er stabilt, og den stiplede figur omslutter de miljørelevante forhold<sup>24</sup>.

Under oxiderede forhold styres opløsningen af ligning 1 i tabel 17.3, som viser at ligevægtskoncentrationen af jerncyanid er proportional med  $4\text{pH} + \text{pe}$  (repræsenteret ved de skrå linier i figur 17.4). Under mere reducerende forhold styres opløsningen af ligning 2 i tabellen, som viser at opløsningen er uafhængig af pe (de lodrette linier i figur 17.4). Når både pH og pe er lav forøges opløseligheden af jernhydroxiderne, som derfor ikke udfælder. Opløsningen er i dette område styret af ligning 3 i tabel 17.3, som viser at opløsningen er uafhængig af pH (ingen proton-produktion), repræsenteret ved de vandrette linier i figuren.

Tages der således hensyn til kompleksering- og redoxprocesser i vurderingen af opløseligheden af berlinerblåt, fås et mere differentieret billede end den simple pH-afhængighed, som blev beskrevet i forrige afsnit. De tilstedeværende redoxforhold har en vis betydning. Redoxforholdene kan enten være styret af naturlige faktorer, eller af samtidig forurening med iltforbrugende stoffer (ammonium, tjære m.m.).

### 17.3.3 Kompleksdekomponering

De forrige afsnit har vist at jerncyaniderne er opløselige under visse forhold. Jerncyaniderne er som nævnt ikke særlig toksiske, så det mest interessante spørgsmål er hvor stabile disse jerncyanidkomplekser er under relevante miljøforhold. Som vist i tabel 17.2 vil en dekomponering af kompleksene betyde at mere toksisk frit cyanid vil være tilstede i vandet.

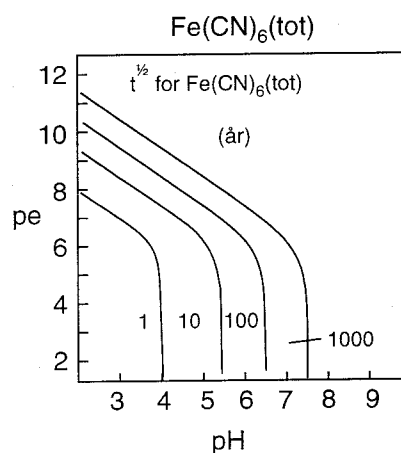
Ligevægtsberegninger svarende til de i forrige afsnit beskrevne, men hvor kompleksdekomponeringsreaktionerne (se tabel 17.2) er inddraget viste at under normale pH og redox-forhold skulle jerncyanidkomplekserne gå i opløsning med heraf følgende tilstedeværende frit cyanid<sup>29</sup>. Dette er dog i modstrid med observationer af cyanidspecieringen i grundvandsprøver fra

forskellige hollandske gasværksgrunde - se tabel 17.4. Her ses at koncentrationen af fri cyanid generelt udgjorde under 1 % af det totale cyanidindhold. Udfra forholdet mellem cyanid og jern-indholdet, som på molbasis var cirka 6, ses det at praktisk alt cyanid var tilstede som jerncyanidkomplekser. Heller ikke i udvaskningsforsøg med brugt myremalm sås frit cyanid i vandet<sup>4</sup>.

Tabel 17.4 Målte pH- og pe-værdier, total jern og cyanid fordeling i grundvand ved tre (A-C) hollandske gasværker<sup>29</sup>.

Lokalitet	pH	pe	Cyanid koncentration (mol L <sup>-1</sup> )		Jern koncentration (mol L <sup>-1</sup> )		CN/Fe-forhold
			Total	Fri			
A1	7,1	7,3	6,7·10 <sup>-5</sup>	0,5·10 <sup>-6</sup>	1,1·10 <sup>-4</sup>		6,1
A2	7,0	7,7	1,1·10 <sup>-4</sup>	0,5·10 <sup>-6</sup>	2,0·10 <sup>-5</sup>		5,5
A3	7,6	7,3	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,5·10 <sup>-6</sup>	1,6·10 <sup>-5</sup>		6,3
B1	5,9	8,5	4,4·10 <sup>-4</sup>	3,1·10 <sup>-6</sup>	7,2·10 <sup>-5</sup>		6,1
B2	5,6	8,8	3,6·10 <sup>-4</sup>	2,6·10 <sup>-6</sup>	6,1·10 <sup>-5</sup>		5,9
B3	6,4	8,2	3,3·10 <sup>-4</sup>	2,1·10 <sup>-6</sup>	5,4·10 <sup>-5</sup>		6,1
C1	7,3	8,1	3,4·10 <sup>-4</sup>	5,7·10 <sup>-6</sup>	5,5·10 <sup>-5</sup>		6,2
C2	5,9	6,5	1,8·10 <sup>-4</sup>	5,1·10 <sup>-6</sup>	3,1·10 <sup>-5</sup>		5,8

Grunden til den observerede modstrid mellem målte og beregnede fri cyanidkoncentrationer kan være at beregningerne er lavet under gale forudsætninger. Ses således isoleret på jerncyaniderne skulle de, med de i tabel 17.2 opgivne komplekskonstanter, være meget stabile. Grunden kan dog også være, at komplekserne som regel dekomponere ekstremt langsomt. Forsøg, samt kinetiske modelberegninger, som understøttede forsøgsresultaterne, viste at halveringstiden for jerncyanidkomplekser afhænger af pH, redoxforholdene (pe), og temperaturen<sup>25,29</sup>. Fra figur 17.5 kan et skøn på halveringstiden ved 15°C som funktion af pH og pe opnås.



**Figur 17.5**

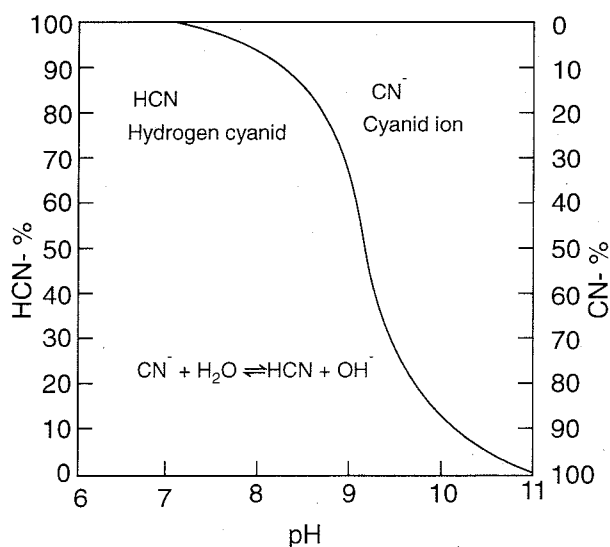
Beregnet halveringstid for dekomponering af jerncyanidkomplekser som funktion af pH og pe i en kaliumferricyanid opløsning ved 15°C<sup>29</sup>

Under sure (pH=4) og reducerede forhold er halveringstiden af størrelsesorden 1 år. Under normale forhold gældende for terrænnære jorde (pH > 6, oxiderende forhold) fås en halveringstid på 100-1000 år. Disse observationer kan måske forklare at der observeredes fri cyanid under et betondække på en saltplads i Nordsjælland<sup>9</sup> (cyanidindholdet i salt er jo fra starten alene på jernkompleksform, jf. afsnit 17.1.2). Reducerede forhold vil være at forvente her, og betondækket kan have beskyttet den fri cyanid mod fordampning. Det skal iøvrigt understreges, at de nævnte halveringstider forudsætter, at dekomponeringen alene er abiotisk - mikrobiel betinget nedbrydning af jerncyanider er observeret (se afsnit 17.4.5).

De ovennævnte forsøg var udført i mørke, da andre forsøg viste at lys kraftigt forøgede dekomponeringen. I en flaske, hvor cyaniden indledningsvist kun var på jernkomplekseret form, skete en omdannelse til fri cyanid ved eksponering til diffust dagslys<sup>25,29</sup>. Dekomponeringen skete med ca 8% pr. time. Dette kan betyde to ting, nemlig at i brugt myremalm eller i grundvandet forurenet med ferrocyanid, som eksponeres til dagslys, kan jerncyanidkomplekserne omdannes til frit cyanid. Det betyder samtidig, at prøver til analyse for cyanid (hvad enten det er total eller syreflygtig cyanid) skal opbevares i mørke beholdere.

#### 17.3.4 Dissociering og afdampning

Hvis der er fri cyanid tilstede vil denne indgå i en dissocieringsproces, som angivet i tabel 17.2. Reaktionen har en  $pK_a$ -værdi på 9.2-9.4 (afhængig af temperaturen). Dette betyder at den frie cyanid primært vil være på udissoiceret form (HCN) ved almindelige miljørelevante pH-værdier (se figur 17.6). Hydrogencyanid er ret flygtigt, med et damptryk på 84.000 Pa ved 20°C. Hydrogencyanid er nærmest totalt blandbart med vand. Henrys konstant,  $K_H$ , er opgivet til  $1,7 \cdot 10^{-3}$  (mgHCN (L luft)<sup>-1</sup>) (mgHCN (L vand)<sup>-1</sup>)<sup>28</sup>. Hvis der således er 100 mgHCN L<sup>-1</sup> i porevandet, og det forudsættes at alt cyaniden er udissoiceret, vil ligevægtskoncentrationen i poreluften være 0,17 mgHCN (L luft)<sup>-1</sup>. Er der fri cyanid til stede i jorden vil den således kunne transporteres ved diffusion op gennem jorden for at emitteres til atmosfæren (se kapitel 4).



**Figur 17.6**

Dissocieringsgraden af hydrogencyanid som funktion af pH.

### 17.3.5 Sorption

Som beskrevet i afsnit 17.1 er alle cyanidforbindelser enten uladete eller negativt ladede. Dette betyder at sorption af cyanid under normale forhold vil være begrænset. Søjleforsøg med forskellige cyanidforbindelser bekræftede dette<sup>2,30</sup>.

I søjleforsøg med 5 overjorde (sand, siltet moræner, moræner, siltet ler og ler) sås en minimal relativ hastighed på 50% for ferricyanid, mindst i jorden med den laveste pH-værdi. Dette skyldes formentlig anionsorption til især jernhydroxider i jorden som ved lave pH-værdier er positivt ladede, og dermed binder det negative ferricyanid<sup>2</sup>. Den observerede tilbageholdelse kan dog også have skyldtes udfældningsreaktioner, som normalt er styrende ved lave pH-værdier (jf. afsnit 17.3.2). De relativt høje porevandshastigheder (30 cm døgn<sup>-1</sup>) kan have betydet at der ikke opnåedes ligevægt i søjlerne. Tilbageholdelse af cyanid tilsat som KCN var af sammen størrelsesorden som ferricyanid.

Tilbageholdelse af cyanid ved sorptionsprocesser kan der således generelt ses bort fra.

### 17.3.6 Omsætning og mineralisering

Der er refereret mange undersøgelser af nedbrydeligheden af cyanider, specielt simple cyanider, men også enkelte undersøgelser af nedbrydningen af thiocyanat og jerncyanider. De fleste undersøgelser er gennemført under aerobe forhold, enkelte under anaerobe forhold.

#### *Aerobe forhold*

I tabel 17.5 er gengivet de vigtigste cyanidnedbrydende reaktionsmønstre, som er fundet ved mikrobielle laboratorieforsøg enten med isolerede bakteriestammer eller blandkulturer. I enkelte tilfælde virkede cyaniden kun som kvælstofkilde for bakterierne, men i flere tilfælde var cyanid både kulstof- og kvælstofkilde. Som vist i tabellen katalyseres flere af reaktionerne af extracellulære enzymer, og havde forskellige organiske mellemprodukter.

Tabel 17.5 De vigtigste aerobe CN-nedbrydende reaktioner observeret i forsøg med ren- og blandkulturer (reaktionerne er ikke afstemt).

Proces	Enzym	Ref.
$\text{KCN} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{KOH} + 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2$	cyanidhydratase	31
$\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCNOH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$		32
$\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_3$	unavngivet	15
$\text{HCN} \rightarrow \text{HOCN} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NH}_3$	forskellige extracellulære enzymer	33
$\text{CN}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SCN}^- + \text{SO}_3^{2-}$	rhodanase	34
$\text{SCN}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + \text{CO}_2$	ukendt	13

$\text{HCNOH}_2$  = formamid,  $\text{HCOOH}$  = myresyre,  $\text{HOCN}$  = cyanat,  $\text{SCN}^-$  = thiocyanat.



Cyanid kan også omdannes til thiocyanat (SCN), som kan mineraliseres til kuldioxid, ammonium og sulfat. Ved nedbrydning af fri cyanid sker i de fleste tilfælde en fuldstændig mineralisering til kuldioxid og ammonium. I et tilfælde var de cyanidnedbrydende bakterier af *Pseudomonas*-typen<sup>35,36</sup>. Bakterien var isoleret fra cyanidforurennet jord, og var ret effektiv til at nedbryde simple cyanider (70-80% af et initielt indhold på 100 mgCN L<sup>-1</sup> blev nedbrudt på 120 timer til kuldioxid og ammonium). Fra et fuldskala rensningsanlæg til rensning af spildevand fra en guldmineindustri blev ligeledes en *Pseudomonas* isoleret, som kunne nedbryde både cyanid og thiocyanat<sup>37</sup>. I en laboratiormodel af et aktivt slam anlæg sås en meget effektiv mineralisering (98%) af KCN til kuldioxid og ammonium. Det meste af den dannede ammonium blev nitrificeret videre til nitrat<sup>38</sup>. I laboratorieskalarisefiltre indeholdende en metalslagge som bæremedie sås ligeledes en effektiv nedbrydning af simpel cyanid<sup>39</sup>. Efter akklimatisering i 5-6 måneder blev indløbs indhold af cyanid på 100mg L<sup>-1</sup> reduceret til under 1 mg L<sup>-1</sup> i udløbet ved en porehastighed i filteret på omtrent 0,9 m døgn<sup>-1</sup>.

Ved et stort depot med guldmineaffald blev observeret nitrat som slutprodukt for cyanidnedbrydning i grundvandet. Der observeredes dog også høje koncentrationer af cyanid i grundvandet. Cyanidnedbrydende bakterier blev isoleret fra alle de tagne jord- og grundvandsprøver<sup>11</sup>.

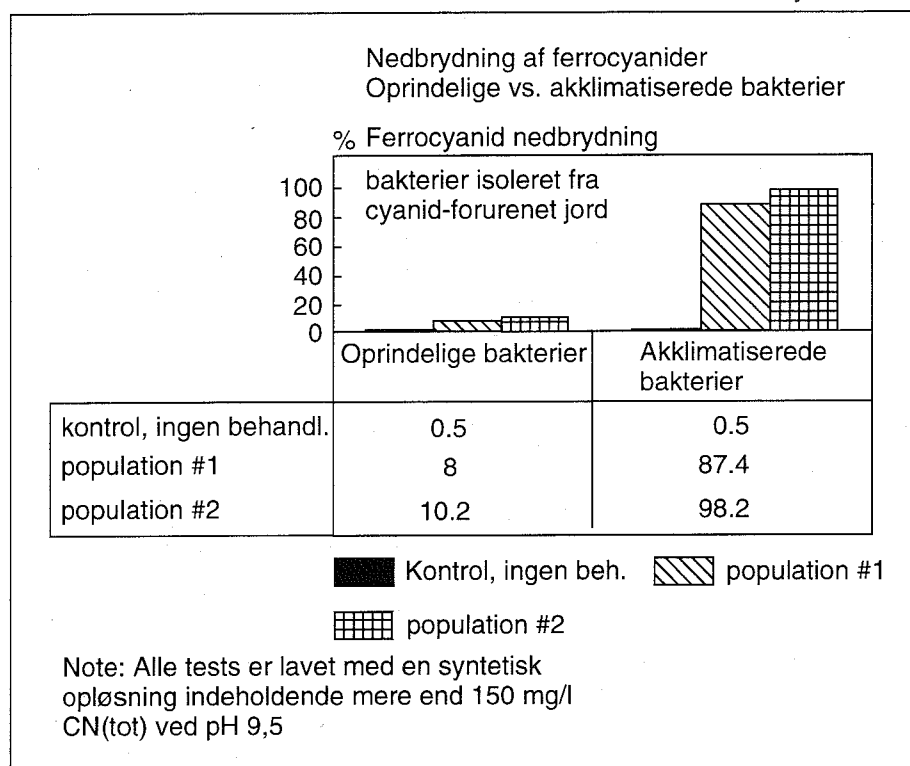
I gasværks- og saltpladssammenhænge er muligheden for nedbrydning af jerncyanider af størst interesse. Der er enkelte eksempler på at også jerncyanider er biologisk nedbrydelige. I forsøg med en rådsvamp sås en mineralisering af cyanid tilsat som <sup>14</sup>C-mærket kaliumferrocyanid<sup>40</sup>. I de før omtalte laboratoriskalarisefiltre sås en begrænset nedbrydning af ferrocyanid (tilsat som kaliumsalt). Under de samme forsøgsbetingelser som før beskrevet, sås en 20-30% reduktion af det tilsatte ferrocyanid (indløbskoncentration svarende til 100 mg L<sup>-1</sup> HCN). Samtidig sås en dannelse af ammonium (1 mg NH<sub>3</sub>-N L<sup>-1</sup>) og nitrat (5-6 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N L<sup>-1</sup>)<sup>39</sup>.

I et fuldskalaanlæg til behandling af guldminespildevand sås en effektiv fjernelse af jerncyanider (udover en fjernelse af simple cyanider og thiocyanat)<sup>37</sup>. Det samme blev observeret i nedbrydningsforsøg med forurennet jord taget fra andre guldminespildevandsanlæg<sup>12,13</sup>.

Figur 17.7 viser resultatet af forsøg med nedbrydning af ferrocyanid med oprindelige bakterier fra forurennet jord og med akklimatiserede bakterier. Der ses en effektiv nedbrydning af ferrocyanid (inkubationstiden er ikke angivet i referencen)<sup>12</sup>.

#### *Anaerobe forhold*

Undersøgelser af nedbrydning af cyanider under anaerobe forhold er straks mere begrænsede. Flere har vist at cyanid kan hæmme methandannelsen i anaerobe systemer, men at hæmningen i mange tilfælde er midlertidig, idet methandannelsen genopstår efter en vis akklimatiseringsperiode<sup>41,42,43</sup>. Forsøget enten i batch- eller kemostatforsøg<sup>42</sup> eller i aktiv kulfiltre<sup>43</sup> viste, at simple cyanider kunne nedbrydes med start/indløbskoncentrationer på op til 300 mg L<sup>-1</sup>. Slutproduktet var i det ene tilfælde et ukendt mellemprodukt. I kulfiltret blev cyanid mineraliseret til kuldioxid og ammonium. Filtret kunne dog med opholdstider op til to døgn ikke nedbryde cyanid til under 1 mgCN L<sup>-1</sup> i udløbet.



**Figur 17.7**

*Aerob nedbrydning af ferrocyanid for oprindelige bakterier og akklimatiserede bakterier i laboratorietests<sup>42</sup>.*

Skæbnen af simple cyanider (i form af  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ ) blev undersøgt i et simuleret anaerobt lossepladsmiljø bestående af søjler af husholdningsaffald indeholdende lag af bariumcyanid underlejret af et lag sand<sup>25,29,26</sup>. Afhængig af graden af vandmættethed blev cyanid for 60-85 % 's vedkommende omdannet til andre nitrogenholdige stoffer (bl.a ammonium).

En tilbundsgående forståelse af hvilke mekanismer, der deltager i en anaerob cyanidnedbrydning er endnu ikke tilstrækkelig belyst, nogle har observeret at abiotiske processer spiller en afgørende rolle i nedbrydningen<sup>44</sup>. Nedbrydningen af jerncyanider under anaerobe forhold er ikke undersøgt.

#### *Kemisk nedbrydning*

Med henblik på at undersøge mulighederne for at behandle cyanidforurenede jord fra gasværker kemisk, blev der lavet forsøg, hvor Fentons reagens (1 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10mM  $\text{FeSO}_4$ ) blev tilsat til jorden<sup>45</sup>. Dette reagens kunne ikke nedbryde jerncyanider hverken i vandekstrakter eller i jordopslemninger. En effektiv nedbrydning af fri cyanid i vandigt miljø blev derimod observeret, så en mulig kemisk behandling vil være en alkalisk udvaskning (hvor jerncyaniderne er opløselige, jf. 17.3.1) kombineret med UV-bestråling til spaltning af jerncyanidkomplekset, jf. 17.3.3 og behandling med Fentons reagent. Det alkaliske miljø forhindrer samtidig en fordampning af cyaniden som HCN (jf. 17.3.4). Behandlingen vil dog kræve et meget højt pH, som i praksis kan være vanskeligt at opnå.

Som det kan ses af ovenstående gennemgang, er der mange eksempler på at cyanid kan nedbrydes mikrobielt under såvel aerobe som anaerobe forhold. Også kemisk/abiotisk nedbrydning er set. Især de simple cyanider er relativt

nemt nedbrydelige især under aerobe forhold, men også jerncyaniderne kan nedbrydes (under aerobe forhold). Nedbrydningen er dog langsommere end nedbrydningen af det simple cyanid.

Kun få undersøgelser er gennemført i et realistisk jord/grundvandsmiljø med lavere cyanidkoncentrationer end gældende for de mange mikrobiologiske og spildevandsorienterede undersøgelser. Tilstedeværelsen af andet substrat (organisk stof) og næringsstoffer, ligesom tilgængeligheden af cyaniden for bakterier kan være forskellig i et naturligt jord/grundvandsmiljø. En overførelse af de nedbrydningsrater der er fundet i forsøgene til felten er derfor ikke mulig.

## 17.4 Sammenfatning

De vigtigste kilder til cyanidforurening af jord- og grundvand er gasværker, saltpladser og galvaniseringsanstalter. På gasværkerne og saltpladserne forefindes cyaniden primært i form af jerncyanider, derimod vil eventuelle spild på galvaniseringsanstalter være sket som simple cyanider ( $\text{HCN}$  og  $\text{CN}^-$ ). De simple cyanider er meget toksiske, hvorimod jerncyaniderne er meget lidt toksiske.

Cyanid analyseres i jord- og grundvandsprøver primært som total cyanid, som medtager alle cyanidformer på nær thiocyanat ( $-\text{SCN}$ ). Også syreflygtigt cyanid måles som repræsenterende den mere toksiske cyanidfraktion. Det er dog usikkert hvilke cyanidfraktioner, der repræsenteres ved syreflygtigt cyanid, og om de fraktioner der medtages i analysen også vil have en væsentlig toksisk virkning. På danske gasværker er der generelt målt relativt lave total cyanidkoncentrationer i grundvandet.

Jerncyaniderne er tilstede på fast form i den brugte myremalm, der er den egentlige cyanidkilde på gasværkerne. Udvaskningen af cyanid fra myremalmen er opløselighedsstyret. Ved lave pH-værdier ( $\text{pH} < \text{ca. } 6,5$ ) er opløseligheden meget lav, hvorimod ved pH over 7 er den faste jerncyanid, som især er tilstede i form af berlinerblåt, ustabil og vil gå i opløsning. Udvaskningen under alkaliske forhold vil i felten dog formentlig være styret af diffusionsbegrænset opløsning.

De opløste jerncyanider samt eventuelle tilstedeværende simple cyanider er alle meget mobile, og vil ikke blive tilbageholdt i jorden/akviferen. I den umættede zone kan fri cyanid fordampe til poreluften, som kan diffunderer op til overfladen.

De komplekse jerncyanider er under normale forhold stabile i jord og grundvand, og spaltes således ikke til fri cyanid. Udsættes jerncyaniderne derimod for lys omdannes de relativt hurtigt til fri cyanid. Indeholder brugsvand således jerncyanider i høje koncentrationer er der en potentiel fare for at mennesker eksponeres til fri cyanid. Om det vil være en reel risiko ved en almindelig omgang med brugsvand forurenet med jerncyanider, er dog på det eksisterende grundlag usikkert.

Fri cyanid er både under aerobe og anaerobe forhold nedbrydelig, og kan mineraliseres totalt til kuldioxid og nitrat (under aerobe forhold). Nedbrydeligheden af opløste jerncyanider er ikke i samme omfang belyst, dog er der flere eksempler på at jerncyaniderne kan omsættes under aerobe forhold. De fleste undersøgelser er dog gennemført under forhold som ikke er specielt repræsentative for forholdene i jord og grundvand.

Risikoen ved tilstedeværende cyanid på gasværksgrunde virker, set ud fra den arealanvendelsesmæssige side, relativt begrænset. Cyaniden vil være tilstede i jorden som kompleksbunden cyanid, som så længe jorden ikke udsættes for lys, vil være stabilt. Der er således ikke observeret fri cyanid i jorden på gasværker. Da jerncyaniden under visse forhold opløses og hurtigt transporteres ned i grundvandszonen, kan grundvandet under gasværker under visse forhold indeholde høje koncentrationer af jerncyanid, hvilket må betragtes som uønsket. De lave koncentrationer, der generelt er observeret i grundvandet under danske gasværker, kan enten skyldes at der er lavet for få borer, hvorved de egentlige hotspotområder ikke findes, at cyanidudvaskningen under de givne feltforhold er lille, eller at de opløste jerncyanider omsættes mikrobiologisk i jorden og grundvandet. Den, eller de, egentlige årsager vil kun kunne erkendes ved yderligere forskning under feltrealistiske forhold.

På galvaniseringsanstalter er cyaniden frigivet som simple cyanider, som reelt kunne være årsag til arealanvendelsesproblemer for grunden. Cyaniden vil dog formentlig ikke længere (forudsat at forureningen er relativ gammel) være til stede i de øverste jordlag pga. udvaskning, nedbrydning og evt. afdampning. Formentlig vil cyanidnedbrydningen specielt på forurenede galvaniseringsanstalter spille en stor rolle. Egentlige undersøgelser af cyanidskabne i jorden ved galvaniseringsanstalter er ikke gennemført.

På saltpladser frigives cyaniden i form af let opløseligt jerncyanid, som er mobilt og derfor kan transporteres til grundvandet. Den opløste jerncyanid kan, teoretisk set, under reducerede og sure forhold dekomponere til fri cyanid. Om dette reelt sker under utætte befæstninger på saltpladser er ikke undersøgt. Andre processer som genudfældning af jerncyaniderne i form af berlinerblåt er heller ikke belyst. Generelt kan der, da cyaniden oprindeligt er tilstede på en letopløselig form forventes højere total cyanidkoncentrationer under saltpladser i forhold til på gasværksgrunde.

## 17.5 Litteratur

1. Nielsen, E. (1993): Risikovurdering af cyanider i jord. *Info-nyt*, 2,3-8.
2. Alesii, B.A.; W.H. Fuller. (1976); The mobility of three cyanide forms in soils, pp. 213-223. In W.H. Fuller (Ed.), Residual management by land disposal proceedings of the hazardous waste research symposium. 1st ed. U.S. Environmental protection agency, Cincinnati, Ohio.
3. Fuller, W.H. (1984): Cyanides in the environment with particular attention to the soil, pp. 19-46. In Conference on cyanide and the environment. 1st ed. Geotechnical engineering program, Colorado state university, Fort Collins, Colorado.
4. Theis, T.L.; T.C. Young; M. Huang; K.C. Knutsen. (1994): Leachate characteristics and composition of cyanide-bearing wastes from manufactured gas plants. *Environmental Science & Technology*, 28,99-106.
5. Nielsen, C.; L. Andersen. (1989): Gasværksproduktion og tilknyttede forureninger. I: Forurenede gasværksgrunde. Udredningsrapport U4, Lossepladsprojektet, ISBN 87-7491-315-8.
6. Meeussen, J.C.L.; M.G. Keizer; W.H. van Reimsdijk. (1990): The solubility of iron-cyanide in soils. *Contaminated soil*, 90,367-374.

7. Christiansen, K. (1993): On-site / in-site oprensning af cyanidforureninger. København.pp. 1-12.
8. Segato, H.; S.F. Hansen; M. Poulsen. (1988): Cyanid i jord og tilhørende problemer. Indlæg ved ATV-møde 1988-09-20 vedrørende analysemetoder for miljøfremmede stoffer.
9. Østergaard, H.; D. Borg. (1994): Hvor blev saltpladserne af - og er der tale om et miljø problem ? *Info-nyt*, 6,25-29.
10. Ohno, T. (1990): Levels of total cyanide and NaCl in surface waters adjacent to road salt storage facilities. *Environmental Pollution*, 67,123-132.
11. Withe, C.S.; J.T. Markwiese. (1994): Assessment of the potential for in situ bioremediation of cyanide and nitrate contamination at a heap leach mine in central New Mexico. *Journal of Soil Contamination*, 3,271-283.
12. Thompson, L.C.; R.L. Gerteis. (1990): New technologies for mining waste management. Biotreatment processes for cyanide, nitrates and heavy metals, pp. 271-278. In Mining and mineral proceeding wastes; Proceedings of the western regional symposium on mining & mine. Gold Fields Mining Corporation, Golden, Colorado, USA.
13. Boucabeille, C.; A. Bories; P. Ollivier; G. Michel. (1994): Microbial degradation of metal complexed cyanides and thiocyanate from mining wastewaters. *Environmental Pollution*, 84,59-67.
14. Nielsen, C; L. Andersen. (1990): Gasværksproduktion og tilknyttede forureninger. Miljøministeriet Danmark. Forurened gasværksgrunde; udredningsrapport U4, lossepladsprojektet.
15. Knowles, C.J; J.M. Wyatt. (1992): The degradation of cyanides and nitriles. In Microbial control of pollution. Fry, J.C.; G.M. Gadd; R.A. Herbert; C.W. Jones; I.A. Watson-Craik. (eds.) Cambridge University Press. 48, ed. 113-128.
16. Kelada, N.P. (1989): Automated direct measurements of total cyanide species and thiocyanate and their distribution in wastewater and sludge. *Journal WPCF*, 61,350-358.
17. Meeussen, J.C.L.; M.G. Keizer; W.D. Lukassen. (1992): Determination of total and free cyanide in water after distillation. *Analyst*, 117,1009-1012.
18. Adeboju, S.B.; K.M. Gawne. (1986): Determination of soluble cyanide in soil samples by differential pulse polarography. *Analytica Chimica Acta*, 188,275-280.
19. Csikai, N.J.; A.J. Barnard. (Jr.). (1983): Determination of total cyanide in thiocyanate containing wastewaters. *Analytical Chemistry*, 55,1677-1682.
20. Kiilerich, O.; E. Arvin. (1993): Kemisk-geologisk database over tjæreforurened grunde i Danmark. Statusrapport til det strategiske miljøforskningsprogram. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, DTH., Lyngby.
21. Staritsky, I.G.; P.H.M. Slood; A. Stein. (1992): Spatial variability and sampling of cyanide polluted soil on former galvanic factory premises. *Water, Air and soil pollution*, 61,1-16.
22. O'Hearn, M.; K.A. Kesler-Arnold. (1990): Background concentrations of metals and cyanide in lower Michigan soils, pp. 33-47. In 44th Purdue university industrial waste conference proceedings. 1st ed. Lewis publishers, Inc., Chelsea, Michigan.
23. Meeussen, J.C.L.; M.G. Keizer; W.H. van Reimsdijk; F.M. de Haan. (1992): Dissolution behavior of iron cyanide (Prussian blue) in contaminated soils. *Environmental Science & Technology*, 26,1832-1838.
24. Meeussen, J.C.L.; M.G. Keizer; W.H. van Reimsdijk; F.M. de Haan. (1994): Solubility of cyanide in contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, 23,785-798.
25. Lagas, P.; C.M. Bom; M.J. 't Hart; H.A.M. de Kruijf; J.P.G. Loch. (1981): Model experiments on the behavior of cyanide and barium in a landfill and in the soil. *Studies in Environmental Science*, 17,539-543.
26. Lagas, P.; J.P.G. Loch; K. Harmsen. (1982): The behavior of cyanide in a landfill and the soil beneath it. Effects of waste disposal on groundwater and surface water. (Proceedings of the Exter Symposium, July 1982). IAHS Publ. no. 139. pp. 169-178.
27. Meeussen, J.C.L.; W.H. van Riemsdijk; S.E.A.T.M. van der Zee. (1995): Transport of complexed cyanide in soil. *Geoderma*,
28. Gmelius handbuch der anorganische chemie. (1977). Verlag Chemie GmbH, Weinheim.
29. Meeussen, J.C.L.; M.G. Keizer; F.M. de Haan. (1992): Chemical stability and decomposition rate of iron cyanide complexes in soil solutions. *Environmental Science & Technology*, 26,511-516.
30. Zhang, J.; J.L. Hendrix. (1991): Attenuation of cyanide in soils, pp. 677-686. In D.R. Gaskell (Ed.), EDP Congress Proc. Symp. Annual Meeting.
31. Warer, G.C.; H.A. Painter. (1955): Bacterial utilization of cyanide. *Nature*, 175,900.
32. Knowles, C.J. (1976): Microorganisms and cyanide. *Bacteriological Reviews*, 40,652-680.
33. Harris, R.E.; A.W. Bunch; C.J. Knowles. (1987): Microbial cyanide and nitrite metabolism. *Sci. Prog. (Oxford)*, 71, 293-304.
34. Ecke, H.; A. Bergman; A. Lagerkvist. (1993): Behandling av cyanidhaltigt avfall på upplag - föstudie. FoUni 90, ISSN 0284-9968. Stiftelsen Reforsk, Malmö, Sverige.
35. Babu, G.R.V.; J.H. Wolfram; K.D. Chapatwala. (1992): Conversion of sodium cyanide to carbon dioxide and ammonia by immobilized cells of *Pseudomonas putida*. *Journal of Industrial Microbiology*, 9,235-238.
36. Babu, G.R.V.; J.H. Wolfram; K.D. Chapatwala. (1993): Degradation of inorganic cyanides by immobilized *Pseudomonas putida* cells, pp. 159-165. In Torma, A.E.; M.L. Apel; C.L. Bierly. (ed.) In: Biohydrometallurgical Technologies. The Minerals, Metals & Materials Society,
37. Mudder, T.L.; J.L. Withlock. (1960): Biological treatment of cyanidation waste waters. *Minerals and Metallurgical Processing*, 161-165.

38. Nesbitt, J.B.; H.R. Koht; E.L. Wagner, Jr. (1960): Aerobic metabolism of potassium cyanide. *Journal of the Sanitary Engineering Division Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, 1-14.
39. Pettet, A.E.J.; E.V. Mills. (1954): Biological treatment of cyanides, with and without sewage. *Journal of Applied Chemistry*, 4,434-444.
40. Shah, M.M.; S.D. Aust. (1993): Degradation of cyanides by the white rot fungus *Phanerochate chrysosporium*, pp. 191-202. In *Emerging technologies in hazardous waste management III*. American Chemical Society.
41. Yang, J.; R.E. Speece; G.F. Parkin; J. Gosset; W. Kocher. (1980): The response of methane to cyanide and chloroform. *Prog. Water Technol.*, 12,977-989.
42. Fedorak, P.M.; S.E. Hrudey. (1989): Cyanide transformation in anaerobic phenol-degrading methanogenic cultures. *Wat. Sci. Tech.*, 21,67-76.
43. Pallon, R.D.; D.A. Cooper; R. Speece; M. Henson. (1991): Anaerobic biodegradation of cyanide under methanogenic conditions. *Applied and Environmental Microbiology*, 57,1656-1662.
44. Hope, K.M.; C.J. Knowles. (1991): The anaerobic utilization of cyanide in the presence of sugars by microbial cultures can involve an abiotic process. *FEMS Microbiology Letters*, 80,217-220.
45. Aronstein, B.N.; R.A. Lawal; A. Maka. (1994): Chemical degradation of cyanides by Fenton's reagent in aqueous and soil-containing systems. *Environmental Chemistry*, 13,1719-1726.

